

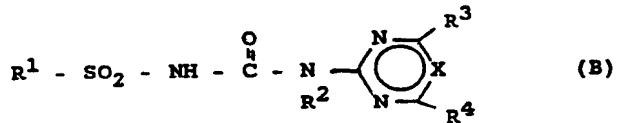


**PCT** WELTOORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
 Internationales Büro  
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICH NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5 :  A01N 57/20, 47/36		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 92/08353  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 29. Mai 1992 (29.05.92)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP91/02068			(74) Gemeinsamer Vertreter: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT; Zentrale Patentabteilung, Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE).
(22) Internationales Anmeldedatum: 2. November 1991 (02.11.91)			
(30) Prioritätsdaten: P 40 36 069.5 13. November 1990 (13.11.90) DE			
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : HACKER, Erwin [DE/DE]; Margarethenstrasse 16, D-6203 Hochheim am Main (DE). RÖTTELE, Manfred [DE/DE]; Hornauer Strasse 133, D-6233 Kelkheim (DE). DANNIGKEIT, Walter [DE/DE]; Brüningstrasse 11, D-6233 Kelkheim (DE). HESS, Martin [DE/DE]; Buchenweg 83, D-6500 Mainz (DE). SCHUMACHER, Hans [DE/DE]; Claudiustrasse 4, D-6093 Flörsheim am Main (DE).			(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), AU, BB, BE (europäisches Patent), BF (OAPI Patent), BG, BJ (OAPI Patent), BR, CA, CF (OAPI Patent), CG (OAPI Patent), CH (europäisches Patent), CI (OAPI Patent), CM (OAPI Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FI, FR (europäisches Patent), GA (OAPI Patent), GB (europäisches Patent), GN (OAPI Patent), GR (europäisches Patent), HU, IT (europäisches Patent), JP, KP, KR, LK, LU (europäisches Patent), MC, MG, ML (OAPI Patent), MR (OAPI Patent), MW, NL, NL (europäisches Patent), NO, PL, RO, SD, SE (europäisches Patent), SN (OAPI Patent), SU <sup>+</sup> , TD (OAPI Patent), TG (OAPI Patent), US.
			Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.

**(54) Title: SYNERGISTIC HERBICIDAL AGENT**

**(54) Bezeichnung: SYNERGISTISCHE HERBIZIDE MITTEL**



**(57) Abstract**

Synergistic reinforcement of activity against undesired plant growth is obtained by the combined application of an agent type A with an agent of type B, whereby type A are the herbicides gluphosinate (A1), glyphosates (A2) and their salts and type B are sulphonyl ureas of formula (B) in which  $R^1$  is a radical from the 2-ethoxyphenoxy, 2-propoxypyhenoxy, 2-isopropoxypyhenoxy, 2-methoxycarbonyl phenyl, 3-(dimethylamino-carbonyl)-pyrid-2-yl, 3-ethylsulphonyl-pyrid-2-yl, 3-[N-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)-N-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylsulphonyl)-amino]-pyrid-2-yl, (N-methyl-N-methyl-sulphonyl)-amino-sulphonyl, 2-(2-chloroethoxy)-phenyl, 2-(methoxy-carbonyl)-phenyl and 2-(methoxycarbonyl)-thiene-3-yl group,  $R^2$  is H or methyl,  $R^3$  and  $R^4$  are mutually independently C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alkoxy or C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-haloalkoxy, and X is CH or N, or their salts, except for the application of combinations of a compound of formula (A2) with one or more compounds of formula (B) in which a)  $R^1$  = 2-methoxycarbonyl-phenyl,  $R^2$  = H or methyl and  $R^3$  = methyl,  $R^4$  = methoxy and X = N, and b)  $R^1$  = 2-(methoxycarbonyl)-thiene-3-yl,  $R^2$  = H,  $R^3$  = Methyl,  $R^4$  = methoxy and X = N.

### **(57) Zusammenfassung**

Synergistische Wirkungssteigerungen gegen unerwünschten Pflanzenwuchs werden durch kombinierte Applikation eines Wirkstoffs von Typ A mit einem Wirkstoff von Typ B erhalten, wobei Typ A die Herbizide Glufosinate (A1), Glyphosate (A2) bzw. deren Salze und Typ B Sulfonylharnstoffe der Formel (B), worin  $R^1$  ein Rest aus der Gruppe 2-Ethoxyphenoxy, 2-Propanoxyphenoxy, 2-Isopropoxyphenoxy, 2-Methoxycarbonylphenyl, 3-(Dimethylamino-carbonyl)-pyrid-2-yl, 3-Ethylsulfonylpyrid-2-yl, 3-[N-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl)-N-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylsulfonyl)-amino]-pyrid-2-yl, (N-Methyl-N-methylsulfonyl)-amino-sulfonyl, 2-(2-Chlorethoxy)-phenyl, 2-(Methoxycarbonyl)-phenyl, 2-(Methoxycarbonyl)-thien-3-yl, R<sup>2</sup> H oder Methyl, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> unabhängig voneinander C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Haloalkoxy und X CH oder N bedeuten, oder deren Salzen, ausgenommen die Applikation von Kombinationen aus einer Verbindung der Formel (A2) mit einer oder mehreren Verbindungen der Formel (B), worin a) R<sup>1</sup> = 2-Methoxycarbonyl-phenyl, R<sup>2</sup> = H oder Methyl und R<sup>3</sup> = Methyl, R<sup>4</sup> = Methoxy und X = N und b) R<sup>1</sup> = 2-(Methoxycarbonyl)-thien-3-yl, R<sup>2</sup> = H, R<sup>3</sup> = Methyl, R<sup>4</sup> = Methoxy und X = N bedeuten.

#### + BESTIMMUNGEN DER "SU"

Die Bestimmung der "SU" hat Wirkung in der Russischen Föderation. Es ist noch nicht bekannt, ob solche Bestimmungen in anderen Staaten der ehemaligen Sowjetunion Wirkung haben.

#### ***LEDIGLICH ZUR INFORMATION***

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	ML	Mali
AU	Australien	FI	Finnland	MN	Mongold
BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Bulgien	CA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	CN	Guinea	NO	Norwegen
BJ	Benin	GR	Griechenland	PL	Polen
BR	Brasilien	HU	Ungarn	RO	Rumänien
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SU+	Soviet Union
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		

## Beschreibung

### Synergistische herbizide Mittel

Die Erfindung liegt auf dem Gebiet der Pflanzenschutzmittel, die gegen monokotyle und dikotyle Unkräuter eingesetzt werden können.

Glufosinate-ammonium (Phosphinothricin-ammonium) ist ein bekanntes Herbizid, das über die grünen Pflanzenteile aufgenommen wird (Blattherbizid); siehe "The Pesticide Manual" 8th Edition, British Crop Protection Council 1987, S. 448. Glufosinate-ammonium wird vorwiegend im Nachauflauf-Verfahren zur Bekämpfung von Unkräutern und Ungräsern in Plantagen-Kulturen und auf Nichtkulturland sowie mittels spezieller Applikationstechniken auch zur Zwischenreihenbekämpfung in landwirtschaftlichen Flächenkulturen wie Mais, Baumwolle u.a. eingesetzt.

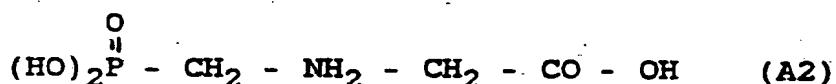
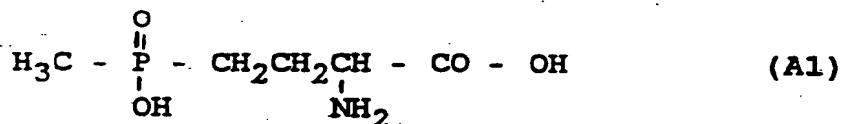
Glyphosate ist auch ein bekanntes Herbizid zur Bekämpfung von annuellen und perennierenden Unkräutern und Ungräsern. Die Wirkung wird ebenfalls über Nachauflauf-Applikation und Blattaufnahme erzielt; vgl. das genannte "The Pesticide Manual", S. 449.

Der Einsatz erfolgt hauptsächlich in Plantagen-Kulturen und auf Nichtkulturland. Bei handelsüblichen Produkten wird das Mono-Isopropylammonium-Salz von Glyphosate verwendet.

Überraschenderweise wurden nun in biologischen Versuchen einige herbizide Wirkstoffe gefunden, die bei gemeinsamer Ausbringung mit Glufosinateammonium oder Glyphosate ausgesprochen synergistische Wirkungssteigerungen ergeben.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind herbizide Mittel, gekennzeichnet durch einen herbizid wirksamen Gehalt an einer Kombination aus

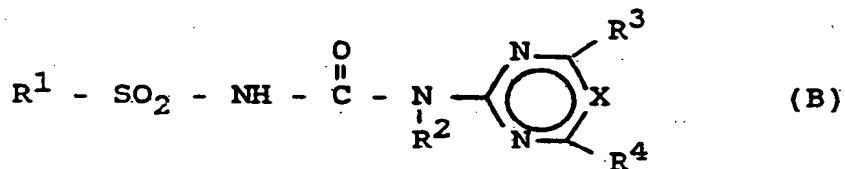
A) einer oder mehreren Verbindungen der Formeln (A1) und (A2)



### oder deren Salzen

und

B) einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formel (B)



worin

$R^1$  ein Rest aus der Gruppe 2-Ethoxyphenoxy,  
 2-Propoxyphenoxy, 2-Isopropoxyphenoxy,  
 2-Methoxycarbonylphenyl, 3-(Dimethylamino-carbonyl)-  
 pyrid-2-yl, 3-Ethylsulfonyl-pyrid-2-yl, 3-[N-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-  
 Alkyl)-N-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylsulfonyl)-amino]-pyrid-2-yl,  
 (N-Methyl-N-methylsulfonyl)-amino-sulfonyl,  
 2-(2-Chlorethoxy)-phenyl, 2-(Methoxycarbonyl)-phenyl,  
 2-(Methoxycarbonyl)-thien-3-yl,

$R^2$  H oder Methyl,

$R^3, R^4$  unabhängig voneinander  $C_1$ - $C_2$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_2$ -Alkoxy oder  $C_1$ - $C_2$ -Haloalkoxy und

x CH oder N

bedeuten, oder deren Salzen, ausgenommen die Kombinationen aus einer Verbindung der Formel (A2) mit einer oder mehreren Verbindungen der Formel (B), worin

- a)  $R^1 = 2\text{-Methoxycarbonyl-phenyl}$ ,  $R^2 = H$  oder Methyl und  $R^3 = \text{Methyl}$ ,  $R^4 = \text{Methoxy}$  und  $X = N$  und
- b)  $R^1 = 2\text{-}(\text{Methoxycarbonyl})\text{-thien-3-yl}$ ,  $R^2 = H$ ,  $R^3 = \text{Methyl}$ ,  $R^4 = \text{Methoxy}$  und  $X = N$  bedeuten.

Als Salze der Verbindungen der Formel A1 und A2 sind Ammonium-, Mono-, Di- und Trialkylammoniumsalze, Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalze bevorzugt. Besonders bevorzugt ist Glufosinate-monoammoniumsalz (A1-1) und Glyphosate-monoisopropylammoniumsalz (A2-1). Glufosinate kommt als D- und L-Form und deren Gemische, z.B. als Racemat vor. Die Formel A1 umfaßt alle genannten Raumformen und deren Gemische, wobei das Racemat und die L-Form und deren Gemische bevorzugt sind.

Verbindungen der Formel (B) können Salze mit Basen bilden, bei denen der Wasserstoff der  $\text{SO}_2\text{NH}$ -Gruppe durch ein für die Landwirtschaft geeignetes Kation ersetzt wird, z.B. Metallsalze wie Alkali- oder Erdalkalimetallsalze, oder Ammoniumsalze oder Salze mit organischen Aminen. Auch Säureadditionsalze mit z.B.  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{HNO}_3$  sind möglich.

Geeignete Verbindungen der Formel (B) sind beispielsweise

1-[(2-Ethoxyphenoxy)-sulfonyl]-3-(4,6-dimethoxy-pyrimid-2-yl)-harnstoff (B1),

1-[(2-n-Propoxyphenoxy)-sulfonyl]-3-(4,6-dimethoxy-pyrimid-2-yl)-harnstoff (B2),

1-[(2-Isopropoxyphenoxy)-sulfonyl]-3-(4,6-dimethoxy-pyrimid-2-yl)-harnstoff (B3),

1-[(2-Methoxycarbonyl-phenyl)-sulfonyl]-3-[4,6-bis(difluormethoxy)-pyrimid-2-yl]-harnstoff (B4; Primisulfuron-methyl, CGA 136872),

1-[(3-Dimethylaminocarbonyl-pyridin-2-yl)-sulfonyl]-3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)-harnstoff (B5; Nicosulfuron, SL-950),

1-[(3-Ethylsulfonyl-pyridin-2-yl)-sulfonyl]-3-(4,6-dimethoxy-pyrimid-2-yl)-harnstoff (B6; DPX-E 9636),

1-[3-(N-Methyl-N-methylsulfonyl-amino)-pyrid-2-ylsulfonyl]-3-(4,6-dimethoxy-pyrimid-2-yl)-harnstoff (B7),

1-[3-(N-Ethyl-N-methylsulfonyl-amino)-pyrid-2-ylsulfonyl]-3-(4,6-dimethoxy-pyrimid-2-yl)-harnstoff (B8),

1-[3-(N-Methyl-N-ethylsulfonyl-amino)-pyrid-2-ylsulfonyl]-3-(4,6-dimethoxy-pyrimid-2-yl)-harnstoff (B9),

1-[3-(N-Methyl-N-methylsulfonyl-amino)-pyrid-2-ylsulfonyl]-3-(4,6-dimethyl-pyrimid-2-yl)-harnstoff (B10),

1-[3-(N-Methyl-N-methylsulfonyl-amino)-pyrid-2-ylsulfonyl]-3-(4-methoxy-6-methyl-pyrimid-2-yl)-harnstoff (B11),

1-(N-Methyl-N-methylsulfonyl-aminosulfonyl)-3-(4,6-dimethoxypyrimid-2-yl)-harnstoff (B12; Amidosulfuron),

1-(2-Methoxycarbonyl-thien-3-ylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-harnstoff (B13; Thiameturon-methyl, EPX-M 6316),

1-[2-(2-Chlorethoxy)-phenyl-sulfonyl]-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-harnstoff (B14; Triasulfuron)

1-[ (2-Methoxycarbonyl-phenyl)-sulfonyl]-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-harnstoff (B15; Metsulfuronmethyl, DPX 6376),

und

1[(2-Methoxycarbonyl-phenyl)-sulfonyl]-3-methyl-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-harnstoff (B16; Tribenuron-methyl, DPX-L 5300).

Bevorzugt sind erfindungsgemäße herbizide Mittel mit Kombinationen der Verbindung (A1-1) mit ein oder mehreren Verbindungen aus der Gruppe (B1) bis B16), insbesondere (B1), (B2), (B3), (B5), (B7), (B8), (B9), (B10), (B11), (B13) und (B16).

Bevorzugt sind außerdem erfindungsgemäße herbizide Mittel mit Kombinationen der Verbindung (A2-1) mit ein oder mehreren Verbindungen aus der Gruppe (B1) bis (B12), insbesondere (B1), (B2), (B3), (B5) und (B12).

Die Verbindungen der Formeln (B1) bis (B3) sind 1-[ (2-Alkoxyphenoxy)-sulfonyl]-3-(4,6-dimethoxy-pyrimid-2-yl)-harnstoffe und aus EP-A-0342569 bekannt. Im Vor- und Nachauflauf-Verfahren appliziert, werden sie von den annuellen Kulturpflanzenarten wie Getreide, Reis und Mais toleriert. Die Wirkung erstreckt sich über ein breites Spektrum von annuellen und perennierenden Arten von Unkäutern, Ungräsern und Cyperaceen.

Die Verbindung der Formel (B4) (Pirimisulfuron) ist aus Brighton Crop Protection Conference-Weeds-1987, S. 41-48 bekannt.

Die Verbindung der Formel (B5) ist als Nicosulfuron oder SL-950 bekannt (siehe F. Kimura et al., Brighton Crop Protection Conference-Weeds-1989, Seiten 29-34). Nicosulfuron (SL-950), d.h. 3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-1-(3-dimethylaminocarbonyl-pyridin-2-yl-sulfonyl)-harnstoff, ist ein Sulfonylharnstoff-Herbizid, das bisher hauptsächlich zur Bekämpfung von Gräsern und breitblättrigen Unkräutern in Mais eingesetzt worden ist. Im Nachauflaufverfahren appliziert, werden eine Vielzahl von annuellen und perennierenden Unkräutern und Ungräsern kontrolliert.

Die Verbindung der Formel (B6) (DPX-E 9636) ist aus Brighton Crcp Protection Conf.-Weeds-1989, S. 23 ff. bekannt.

Die Verbindungen der Formel (B7) bis (B11) sind aus der Deutschen Patentanmeldung P 40 00 503.8 bekannt.

Amidosulfuron (B12) ist aus EP-A-0 131 258 und Z. Pfl. Krankh. Pfl. Schutz, Sonderheft XII, S. 489-497 (1990) bekannt.

Die Verbindungen (B13) bis (B16) sind in Farm Chemicals Handbook '90, Meister Publishing Company, Willoughby, Ohio, USA (1990) beschrieben.

Allen genannten Herbiziden ist gemeinsam, daß sie im Nachauflauf über die Blätter (teilweise oder vollständig) aufgenommen werden und so zur Wirkungs-Entfaltung kommen.

Einige Kombinationen von Verbindungen der Formel (A2) und Sulfonylharnstoffen sind bereits bekannt; siehe S. B. Horsley, Proc. Northeast. Weed Sci. Soc. 42, 84 (1988); H. R. Mashadi und J. O. Evans, Res. Prog. Rep. West. Soc. Weed Sci. 1987 Meet., 348-50; K. E. Bowren, G. S. Noble, Res. Rep. Expert Comm. Weeds West...Can. (33 Meet.) Vol. 2, 240 (1986); D. G. Pchajek, J. D. Gingerich, Res. Rep. Expert Comm. Weeds West. Can. (34 Meet.) Vol. 2, 524-26 (1987).

Die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel weisen eine ausgezeichnete herbizide Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum wirtschaftlich wichtiger mono- und dikotyler Schadpflanzen auf.

Bei Applikation der Wirkstoffkombinationen auf die grünen Pflanzenteile im Nachauflaufverfahren tritt sehr rasch nach der Behandlung ein drastischer Wachstumsstopp ein, und die Unkrautpflanzen bleiben in dem zum Applikationszeitpunkt vorhandenen Wuchsstadium stehen oder sterben nach einer gewissen Zeit mehr oder weniger schnell ab. Auf diese Weise werden Unkräuter sehr effektiv bekämpft. Im Einsatz zur Bekämpfung von Unkräutern in Plantagen, wird eine für die Kulturpflanzen schädliche Unkrautkonkurrenz nachhaltig durch den Einsatz der neuen erfindungsgemäßen Mittel beseitigt.

Mit den erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen wird z. B. eine herbizide Wirkung erreicht, die über das hinausgeht, was als additive Wirkung der Einzelkomponenten zu erwarten gewesen ist. Solche Wirkungssteigerungen erlauben es, die Einsatzmengen der einzelnen Wirkstoffe erheblich zu reduzieren. Bei vergleichbaren Einsatzmengen ist das bekämpfte Unkraut/Ungras-Spektrum durch die synergistischen Effekte wesentlich breiter. Gleichzeitig werden bei den meisten Kombinationen Eigenschaften, die in der praktischen Anwendung äußerst wichtig sind, wesentlich verbessert. Dazu zählen z.B. die Wirkungsgeschwindigkeit, die Dauerwirkung, die Anwendungsflexibilität u.a.. Dies erlaubt eine umfassende schnelle, dauerhafte und billige Ungras- und Unkrautbekämpfung. Solche Eigenschaften sind deshalb wirtschaftlich fortschrittlich, weil sie dem Anwender erhebliche Vorteile bei der praktischen Unkrautbekämpfung bieten, indem er Unkräuter billiger oder rascher oder dauerhafter bekämpfen kann und dadurch in einem Kulturpflanzenbestand mehr Ertrag erntet.

Die Wahl des Gewichtsverhältnisses und die Aufwandmengen sind beispielsweise von Mischungspartner, Entwicklungsstadium der Unkräuter oder Ungräser, Unkrautspektrum, Umweltfaktoren und Klimabedingungen abhängig.

Die Gewichtsverhältnisse A : B können daher innerhalb weiter Grenzen schwanken und liegen in der Regel bei 1500:1 bis 1 : 10 bezogen auf das Gewicht.

Vorzugsweise werden Gewichtsverhältnisse von 200:1 bis 1:2, insbesondere 50:1 bis 5:1, angewendet.

Die Aufwandmengen der Herbizide A in den Wirkstoffkombinationen liegen bevorzugt zwischen 10 und 2500 g/ha, bezogen auf aktiven Wirkstoff. Vorzugsweise wird Glufosinate in Mengen von 10 bis 1200 g/ha und Glyphosate in Mengen von 500 bis 2000 g/ha angewendet. Die Aufwandmengen von Verbindungen des Typs B sind in der Regel von 2 bis 200 g/ha, vorzugsweise von 2 bis 120 g/ha, insbesondere von 2 bis 100 g/ha, bezogen auf aktiven Wirkstoff.

Die erfundungsgemäßen Wirkstoffkombinationen können sowohl als Mischformulierungen der beiden Komponenten vorliegen, die dann in üblicher Weise mit Wasser verdünnt zur Anwendung gebracht werden, oder als sogenannte Tankmischungen durch gemeinsame Verdünnung der getrennt formulierten Komponenten mit Wasser hergestellt werden.

Die Verbindungen A und B oder deren Kombinationen können auf verschiedene Art formuliert werden, je nachdem welche biologischen und/oder chemisch-physikalischen Parameter vorgegeben sind. Als Formulierungsmöglichkeiten kommen beispielsweise in Frage: Spritzpulver (WP), emulgierbare Konzentrate (EC), wässrige Lösungen (SL), Emulsionen (EW) wie Öl-in-Wasser- und Wasser-in-Öl-Emulsionen, versprühbare

Lösungen oder Emulsionen, Dispersionen auf Öl- oder Wasserbasis, Suspoemulsionen, Stäubemittel (DP), Beizmittel, Granulate zur Boden- oder Streuapplikation oder wasserdispergierbare Granulate (WG), ULV-Formulierungen, Mikrokapseln oder Wachse.

Diese einzelnen Formulierungstypen sind im Prinzip bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986; van Valkenburg, "Pesticides Formulations", Marcel Dekker N. Y., 2nd Ed. 1972-73; K. Martens, "Spray Drying Handbook", 3rd Ed. 1979, G. Goodwin Ltd. London.

Die notwendigen Formulierungshilfsmittel wie Inertmaterialien, Tenside, Lösungsmittel und weitere Zusatzstoffe sind ebenfalls bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2nd Ed., Darland Books, Caldwell N.J.; H. v. Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry"; 2nd Ed., J. Wiley & Sons, N.Y., Marsden, "Solvents Guide", 2nd Ed., Interscience, N.Y. 1950; McCutcheon's, "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood N.J.; Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N. Y. 1964; Schönenfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart 1976, Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986.

Auf der Basis dieser Formulierungen lassen sich auch Kombinationen mit anderen pestizid wirksamen Stoffen, wie anderen Herbiziden, Fungiziden oder Insektiziden, sowie Safenern, Düngemitteln und/oder Wachstumsregulatoren herstellen, z. B. in Form einer Fertigformulierung oder als Tankmix.

Spritzpulver (benetzbare Pulver) sind in Wasser gleichmäßig dispergierbare Präparate, die neben dem Wirkstoff außer einem Verdünnungs- oder Inertstoff noch Netzmittel, z. B. polyoxethylierte Alkylphenole, polyoxethylierte Fettalkohole oder -Fettamine, Fettalkoholpolyglykolethersulfate, Alkansulfonate oder Alkylbenzolsulfonate und Dispergiermittel, z. B. ligninsulfonsaures Natrium, 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium, dibutylnaphthalin-sulfonsaures Natrium oder auch oleylmethyltaurinsaures Natrium enthalten.

Emulgierbare Konzentrate werden durch Auflösen des Wirkstoffes in einem organischen Lösungsmittel, z.B. Butanol, Cyclohexanon, Dimethylformamid, Xylol oder auch höhersiedenden Aromaten oder Kohlenwasserstoffen unter Zusatz von einem oder mehreren Emulgatoren hergestellt. Als Emulgatoren können beispielsweise verwendet werden: Alkylarylsulfonsaure Calcium-Salze wie Ca-Dodecylbenzolsulfonat oder nichtionische Emulgatoren wie Fettsäurepolyglykolester, Alkylarylpolyglykolether, Fettalkoholpolyglykolether, Propylenoxid-Ethylenoxid-Kondensationsprodukte, Alkylpolyether, Sorbitanfettsäureester, Polyoxyethylensorbitanfettsäureester oder Polyoxethylensorbitester.

Stäubemittel erhält man durch Vermahlen des Wirkstoffes mit fein verteilten festen Stoffen, z. B. Talkum, natürlichen Tonen wie Kaolin, Bentonit und Pyrophyllit oder Diatomeenerde.

Granulate können entweder durch Verdüsen des Wirkstoffes auf adsorptionsfähiges, granuliertes Inertmaterial hergestellt werden oder durch Aufbringen von Wirkstoffkonzentraten mittels Klebemitteln, z.B. Polyvinylalkohol, polyacrylsaurem Natrium oder auch Mineralölen, auf die Oberfläche von Trägerstoffen wie Sand, Kaolinite oder von granuliertem Inertmaterial. Auch können geeignete Wirkstoffe in der für

die Herstellung von Düngemittelgranulaten üblichen Weise - gewünschtenfalls in Mischung mit Düngemitteln - granuliert werden.

Die agrochemischen Zubereitungen enthalten in der Regel 0,1 bis 99 Gewichtsprozent, insbesondere 2 bis 95 Gew.-%, Wirkstoffe A + B. Die Konzentrationen der Wirkstoffe A + B können in den Formulierungen verschieden sein.

In Spritzpulvern beträgt die Wirkstoffkonzentration z.B. etwa 10 bis 95 Gew.-%, der Rest zu 100 Gew.-% besteht aus üblichen Formulierungsbestandteilen. Bei emulgierbaren Konzentrataten kann die Wirkstoffkonzentration etwa 1 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 80 Gew.-% betragen. Staubförmige

Formulierungen enthalten etwa 1 bis 25 Gew.-%, meistens 5 bis 20 Gew.-% an Wirkstoff, versprühbare Lösungen etwa 0,2 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-% Wirkstoff. Bei Granulaten wie wasserdispergierbaren Granulaten hängt der Wirkstoffgehalt zum Teil davon ab, ob die wirksame Verbindung flüssig oder fest vorliegt und welche Granulierhilfsmittel und Füllstoffe verwendet werden. In der Regel liegt der Gehalt bei den in Wasser dispergierbaren Granulaten zwischen 10 und 90 Gew.-%.

Daneben enthalten die genannten Wirkstoffformulierungen gegebenenfalls die jeweils üblichen Haft-, Netz-, Dispergier-, Emulgier-, Penetrations-, Lösungsmittel, Füll- oder Trägerstoffe.

Zur Anwendung werden die in handelsüblicher Form vorliegenden Formulierungen gegebenenfalls in üblicher Weise verdünnt, z.B. bei Spritzpulvern, emulgierbaren Konzentrataten, Dispersionen und wasserdispergierbaren Granulaten mittels Wasser. Staubförmige Zubereitungen, Boden- bzw. Streugranulate, sowie versprühbare Lösungen werden vor der Anwendung üblicherweise nicht mehr mit weiteren inerten Stoffen verdünnt.

Bevorzugt ist die gemeinsame Ausbringung der Wirkstoffe in Form von Tankmischungen, wobei die optimal formulierten konzentrierten Formulierungen der Einzelwirkstoffe gemeinsam im Tank mit Wasser gemischt und die erhaltene Spritzbrühe ausgebracht wird.

Folgende Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung:

A. Formulierungsbeispiele

- a) Ein Stäubmittel wird erhalten, indem man 10 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Wirkstoffkombination und 90 Gew.-Teile Talcum als Inertstoff mischt und in einer Schlagmühle zerkleinert.
- b) Ein in Wasser leicht dispergierbares, benetzbares Pulver wird erhalten, indem man 25 Gewichtsteile Wirkstoff A + B, 64 Gewichtsteile kaolinhaltigen Quarz als Inertstoff, 10 Gewichtsteile ligninsulfonsaures Kalium und 1 Gew.-Teil oleoylmethyltaurinsaures Natrium als Netz- und Dispergiermittel mischt und in einer Stiftmühle mahlt.
- c) Ein in Wasser leicht dispergierbares Dispersionskonzentrat wird erhalten, indem man 20 Gewichtsteile Wirkstoff A + B mit 6 Gew.-Teilen Alkylphenolpolyglykolether (®Triton X 207), 3 Gew.-Teilen Isotridecanolpolyglykolether (8 EO) und 71 Gew.-Teilen paraffinischem Mineralöl (Siedebereich z.B. ca. 255 bis über 277 °C) mischt und in einer Reibkugelmühle auf eine Feinheit von unter 5 Mikron vermahlt.
- d) Ein emulgierbares Konzentrat wird erhalten aus 15 Gew.-Teilen Wirkstoff A+B, 75 Gew.-Teilen Cyclohexanon als Lösemittel und 10 Gew.-Teilen oxethyliertes Nonylphenol als Emulgator.

e) Ein in Wasser dispergierbares Granulat wird erhalten indem man

75 Gewichtsteile Wirkstoffe A + B,  
10 " ligninsulfonsaures Calcium,  
5 " Natriumlaurylsulfat,  
3 " Polyvinylalkohol und  
7 " Kaolin

mischt, auf einer Stiftmühle mahlt und das Pulver in einem Wirbelbett durch Aufsprühen von Wasser als Granulierflüssigkeit granuliert.

f) Ein in Wasser dispergierbares Granulat wird auch erhalten, indem man

25 Gewichtsteile Wirkstoff A + B,  
5 " 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium,  
2 " oleoylmethyltaurinsaures Natrium,  
1 Gewichtsteil Polyvinylalkohol,  
17 Gewichtsteile Calciumcarbonat und  
50 " Wasser

auf einer Kolloidmühle homogenisiert und vorzerkleinert, anschließend auf einer Perlmühle mahlt und die so erhaltene Suspension in einem Sprühturm mittels einer Einstoffdüse zerstäubt und trocknet.

#### B. Biologische Beispiele

Verschiedene wirtschaftlich wichtige Unkräuter und Ungräser waren unter natürlichen Freilandbedingungen aufgewachsen. Nach Erreichen von bestimmten Entwicklungsstadien (ausgedrückt durch die Anzahl der entfalteten Blätter bzw. durch die Wuchshöhe) wurden die Herbizid-Mischungen mittels

spezieller Parzellen-Spritzgeräte ausgebracht. In der Regel wurden 300-400 Liter Wasser je Hektar verwendet und die Spritzbrühe mit einem Druck von 2,5 bar ausgebracht.

Im Zeitraum von 3-8 Wochen nach der Applikation wurde die herbizide Wirksamkeit der behandelten Teilstücke im Vergleich zu unbehandelten Kontroll-Parzellen durch visuelle Bonituren bewertet. Dabei wurde die Schädigung sowie die Entwicklung aller oberirdischen Pflanzenteilen erfaßt.

Bei den Kombinationen wurde unterschieden zwischen dem errechneten und dem gefundenen Wirkungsgrad. Der errechnete, theoretisch zu erwartende Wirkungsgrad einer Kombination wird ermittelt nach der Formel von S. R. Colby: Calculation of synergistic and antagonistic responses of herbicide combinations, Weeds 15 (1967) 20-22.

Diese Formel lautet:

$$E = X + Y - \frac{X \cdot Y}{100}$$

wobei

X = % Schädigung durch Herbizid A bei x kg/ha Aufwandmenge;

Y = % Schädigung durch Herbizid B bei y kg/ha Aufwandmenge;

E = die zu erwartende Schädigung durch die Herbidzide A + B bei x + y kg/ha.

Ist die tatsächliche Schädigung größer als die rechnerisch zu erwartende, so ist die Wirkung der Kombination mehr als additiv, d. h. es liegt ein synergistischer Wirkungseffekt vor.

In der Mehrzahl der Fälle ist die synergistische Wirkungssteigerung jedoch so hoch, daß auf das Kriterium nach Colby verzichtet werden kann; die Wirkung der Kombination übersteigt dann deutlich die formale (zahlenmäßige) Summe der Wirkungen der Einzelstoffe.

Es sei besonders darauf hingewiesen, daß eine Beurteilung des Synergismus bei den hier eingesetzten Wirkstoffen die stark unterschiedlichen Aufwandmengen der Einzelwirkstoffe berücksichtigen muß. Es ist somit nicht sinnvoll, die Wirkungen der Wirkstoffkombinationen und die Einzelwirkstoffe jeweils bei gleichen Aufwandmengen zu vergleichen. Die erfindungsgemäß einzusparenden Wirkstoffmengen werden nur durch die überadditive Wirkungssteigerung bei Einsatz der kombinierten Aufwandmengen oder durch die Verringerung der Aufwandmengen beider Einzelwirkstoffe in der Kombination im Vergleich zu den Einzelwirkstoffen bei jeweils gleicher Wirkung erkennbar.

#### Beispiel 1

Tabelle 1: Kombination (A1-1) + (B1) gegen *Cyperus rotundus*

Herbizider Wirkstoff	Dosis g ai/ha	Wirkung in %
(A1-1)	400	0
	800	30
	1200	53
	1500	55
(B1)	30	5
	60	5
	120	25

## Fortsetzung der Tabelle

Herbizider <u>Wirkstoff</u>	Dosis g ai/ha	Wirkung in %
(A1-1) + (B1)	400+ 30	35
	400+ 60	55
	400+120	68
	800+ 30	90
	800+ 60	90
	800+120	96
	1200+ 30	92
	1200+ 60	96
	1200+120	97

## Abkürzungen zu Tabelle 1

ai = active ingredient (= bezogen auf reinen Wirkstoff)

(A1-1) = Glufosinate-monoammoniumsalz, als 20 % wässrige Formulierung (SL 20) in den Tankmix gegeben.

(B1) = 1-[(2-Ethoxyphenoxy)sulfonyl]-3-(4,6-dimethoxypyrimid-2-yl)-harnstoff als 20 %iges wasserdispergierbares Pulver in den Tankmix gegeben.

## Beispiel 2:

Cyperus rotundus wurde kurz vor Blühbeginn (Stadium 51) behandelt und die Schädigung nach Applikation bonitiert (s. Tabelle 2).

Tabelle 2: Kombination (A2-1) + (B1) gegen Cyperus rotundus

Herbizider <u>Wirkstoff</u>	Dosis g ai/ha	Wirkung in %
(A2)	1080	80
	2160	93
(B1)	60	5
(A2-1)+(B1)	1080+ 60	95

Abkürzungen zu Tabelle 2:

(A2-1) = Glyphosate-monoisopropylammoniumsalz als wässrige Formulierung mit 480 g/l in den Tankmix gegeben.

(B1) = siehe Tabelle 1

Beispiel 3

Analog Beispiel 1 und 2 wurden die in Tabelle 3 angegebenen Ergebnisse erhalten.

Tabelle 3: Kombination (A1-1) + (B5) gegen perennierende und annuelle Arten

Herbizide	Dosis g ai/ha	CYPRO	AMASP	TAGMI	COMBE
(A1)	1000	85	100	100	97
	400	35	40	55	42
(B5)	30	0	0	0	2
	20	0	0	0	0
	10	0	0	0	7
	400+10	50	100	100	75
(A1-1)+(B5)	400+20	60	100	100	85
	400+30	80	100	100	87

Anmerkungen zu Tabelle 3:

Behandlung: Nachauflauf 4-6 Blattstadium bis Beginn Blüte/25-50 cm Wuchshöhe

Auswertung: 28-57 Tage nach Applikation

Unter natürlichen Verhältnissen wurden geprüft:

- CYPRO = Cyperus rotundus

- AMASP = Amaranthus spinosus

- TAGMI = Tagmites minor

- COMBE = Commelina benghalensis

(A1-1) = siehe Tabelle 1

(B5) = Nicosulfuron als 20 %iges wasserdispergierbares Pulver in den Tankmix gegeben.

## Beispiel 4

Analog zu den Beispielen 1 bis 3 wurden die in Tabelle 4 angegebenen Resultate erhalten.

Tabelle 4: Kombination (A1-1) + (B5) gegen annuelle Arten

Herbizide	Dosis	BRSNN	MEUIN	VICVI	GALAP	POLCU	URTDI
	g ai/ha						
(A1-1)	600	72	98	92	0	92	50
	300	20	25	42	0	57	10
(B5)	40	87	0	0	25	52	85
(A1-1)+(B5)	300+40	95	85	62	75	100	96
		(E=79)				(E=80)	(E=86)

Anmerkungen zu Tabelle 4:

Behandlung: Im 3-8 Blattstadium

Auswertung: 30 Tage nach Bonitur

Abkürzungen: BRSNN = *Brassica napus napus*  
 MEUIN = *Melilotus indicus*  
 VICVI = *Vicia villosa*  
 GALAP = *Galium aparine*  
 POLCU = *Polygonum cuspidatum*  
 URTDI = *Urtica dioica*  
 E. = Erwartungswert nach COLBY  
 (A1-1) = s. Tabelle 1  
 (B5) = " 3  
 ai = s. Tabelle 1

## Beispiel 5

Analog zu den Beispielen 1 bis 4 wurden die Ergebnisse in der Tabelle 5 erhalten.

Tabelle 5: Kombination (A1-1) + (B7)

Herbizide	Dosis g ai/ha	GALAP	VERPE	VIOAR	ECHCG
(A1-1)	1000	80	90	85	95
	600	70	80	35	92
	400	25	50	0	50
	200	0	0	0	0
	100	0	0	0	0
(B7)	25	50	0	65	85
	12,5	0	0	40	75
(A1-1)+(B7)	200+12,5	95	50	65	98
	200+25	90	70	80	95
	400+12,5	98	90	89	90 (E=88)
	400+25	80	93	97	98 (E=92)

Abkürzungen: GALAP = Galium aparine  
 VERPE = Veronica persicaria  
 VIOAR = Viola arvensis  
 ECHCG = Echinochloa crus galli  
 (A1-1) = s. Tabelle 1  
 (B7) = 1-[3-(N-Methyl-N-methylsulfonyl-amino)-pyrid-2-yl-sulfonyl]-3-(4,6-dimethoxypyrimid-2-yl)-harnstoff

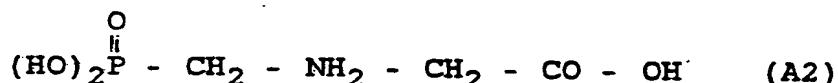
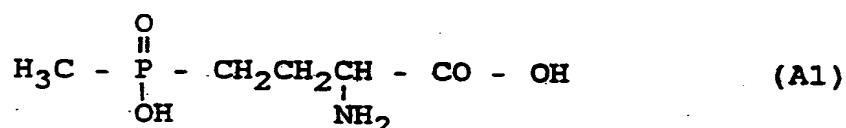
Applikation: Im 1-8-Blattstadium;

Auswertung: 6 Wochen nach Applikation

## Patentansprüche:

1. Herbizide Mittel gekennzeichnet durch einen herbizidwirksamen Gehalt an einer Kombination aus

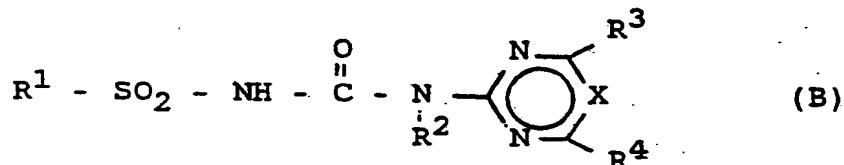
A) einer oder mehreren Verbindungen der Formeln (A1) und (A2)



oder deren Salzen

und

B) einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formel (B)



worin

$\text{R}^1$  ein Rest aus der Gruppe 2-Ethoxyphenoxy, 2-Propoxyphenoxy, 2-Isopropoxyphenoxy, 2-Methoxycarbonylphenyl, 3-(Dimethylamino-carbonyl)-pyrid-2-yl, 3-Ethylsulfonyl-pyrid-2-yl, 3-[N-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl)-N-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylsulfonyl)-amino]-pyrid-2-yl, (N-Methyl-N-methylsulfonyl)-amino-sulfonyl, 2-(2-Chlorethoxy)-phenyl, 2-(Methoxycarbonyl)-phenyl, 2-(Methoxycarbonyl)-thien-3-yl,

$\text{R}^2$  H oder Methyl,

$R^3$ ,  $R^4$  unabhängig voneinander  $C_1$ - $C_2$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_2$ -Alkoxy oder  $C_1$ - $C_2$ -Haloalkoxy und  
 $X$  CH oder N

bedeuten, oder deren Salzen, ausgenommen die Kombinationen aus einer Verbindung der Formel (A2) mit einer oder mehreren Verbindungen der Formel (B), worin

a)  $R^1$  = 2-Methoxycarbonyl-phenyl,  $R^2$  = H oder Methyl und  $R^3$  = Methyl,  $R^4$  = Methoxy und  $X$  = N und

b)  $R^1$  = 2-(Methoxycarbonyl)-thien-3-yl,  $R^2$  = H,  $R^3$  = Methyl,  $R^4$  = Methoxy und  $X$  = N bedeuten.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Verbindung der Formel (A1) oder (A2) und eine Verbindung der Formel (B) enthalten.

3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,1 bis 99 Gew.-% der Wirkstoffe A und B neben üblichen Formulierungshilfsmitteln enthalten.

4. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Wirkstoffe A und B im Gewichtsverhältnis 1500 : 1 bis 1 : 10 enthalten.

5. Mittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis 200 : 1 bis 1 : 2 beträgt.

6. Verfahren zur Herstellung eines Mittels nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man ein oder mehrere Verbindungen A mit ein oder mehreren Verbindungen B analog einer üblichen Pflanzenschutzmittelformulierung aus der Gruppe, enthaltend

Spritzpulver, emulgierbare Konzentrate, wässrige Lösungen, Emulsionen, versprühbare Lösungen (tank-mix), Dispersionen auf Öl- oder Wasserbasis, Suspoemulsionen, Stäubemittel, Beizmittel, Boden- oder Streugranulate, wasserdispergierbare Granulate, ULV-Formulierungen, Mikrokapseln und Wachse, formuliert.

7. Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschten Pflanzen, dadurch gekennzeichnet, daß man auf diese eine herbizid wirksame Menge einer der in einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 definierten Kombinationen von Wirkstoffen A+B appliziert.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Aufwandmengen für die Verbindungen A von 10 bis 2500 g/ha und die Aufwandmengen für die Verbindungen B von 2 bis 200 g/ha betragen.
9. Verwendung von nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 definierten Mitteln zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 91/02068

## I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) \*

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

Int. Cl. <sup>5</sup> A 01 N 57/20, 47/36

## II. FIELDS SEARCHED

### Minimum Documentation Searched ?

Classification System	Classification Symbols
Int. Cl. <sup>5</sup>	A 01 N

Documentation Searched other than Minimum Documentation  
to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched \*

## III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT\*

Category *	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>
X	EP, A2, 0252237 (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) 13 January 1988, see the whole document	1-9
P, X	EP, A2, 0431545 (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) 12 June 1991, see claims; page 3, line 21 - line 24; page 4, line 3 - line 7; page 14, line 34 - page 16, line 55	1-9
X	Northeastern Weed Science Society, vol. 42, 1988, Proceedings, S.B. Borsley: "Tank mixing gly- phosate with adjuvants and other herbicides for striped maple control", page 84	1-9
		./.

- \* Special categories of cited documents: <sup>10</sup>
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the International filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "4" document member of the same patent family

## IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search

9 January 1992 (09.01.92)

Date of Mailing of this International Search Report

10 February 1992 (10.02.92)

International Searching Authority

EUROPEAN PATENT OFFICE

Signature of Authorized Officer

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET)		
Category	Citation of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No
X	WO, Al, 9007275 (MONSANTO COMPANY) 12 July 1990, see claims 1-7, 9-11; page 30, line 7 - line 28	1-9
X	EP, Al, 0318276 (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 31 May 1989, see column 8, line 9 - line 14; line 16 - line 23; claims	1-9
X	WO, Al, 8904606 (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 1 June 1989, see page 9, line 24 - page 10, line 4; claims	1-9
X	WO, Al, 9002486 (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 22 March 1990, see page 6, line 11 - page 7, line 36; claims 1, 3, 6, 10, 11	1-9
A	EP, Al, 0192583 (RHONE-POULENC AGROCHIMIE) 27 August 1986, see claims; page 3, line 30 - line 31	1-9
A	EP, Al, 0387165 (RHONE-POULENC AGROCHIMIE) 12 September 1990, see claims 1, 2, 4, 5	1-9
A	Patent Abstracts of Japan, vol. 11, No. 60, C405 abstract from JP 61-218503, publ 1986-09-29 NISSAN CHEM IND LTD et al.	1-9

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.PCT/EP 91/02068**

SA 52469

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned International search report.  
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 31/10/91.  
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A2- 0252237	13/01/88	AU-B- AU-D- DE-A- EP-A- JP-A- ZA-A-	605484 7264087 3615711 0412577 62267211 8703301	17/01/91 12/11/87 17/09/87 13/02/91 19/11/87 02/11/87
EP-A2- 0431545	12/06/91	DE-A-	3940573	13/06/91
WO-A1- 9007275	12/07/90	AU-D- CA-A- EP-A- EP-A-	4833390 2006816 0378985 0452366	01/08/90 30/06/90 25/07/90 23/10/91
EP-A1- 0318276	31/05/89	AU-D- EP-A- JP-T- US-A- WO-A-	2820389 0394324 3501479 4959095 89/04606	14/06/89 31/10/90 04/04/91 25/09/90 01/06/89
WO-A1- 8904606	01/06/88	AU-D- EP-A- EP-A- JP-T- US-A-	2820389 0318276 0394324 3501479 4959095	14/06/89 31/05/89 31/10/90 04/04/91 25/09/90
WO-A1- 9002486	22/03/90	AU-D- EP-A- EP-A-	4193689 0360441 0432200	02/04/90 28/03/90 19/06/91
EP-A1- 0192583	27/08/86	AU-B- AU-D- CA-A- FR-A-B- GB-A-B- JP-A- OA-A-	577658 5259586 1272890 2576181 2169806 61172805 8194	29/09/88 31/07/86 21/08/90 25/07/86 23/07/86 04/08/86 30/10/87
EP-A1- 0387165	12/09/90	AU-D- CA-A- FR-A- JP-A-	5078990 2011531 2644036 2289505	20/09/90 07/09/90 14/09/90 29/11/90

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 91/02068

## I. KLASSEKATION DES ANMELDUNGSGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationsymbolen sind alle anzugeben)<sup>6</sup>

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC  
Int.C15 A 01 N 57/20, 47/36

## II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff<sup>7</sup>

Klassifikationssystem	Klassifikationsattribute
Int.C15	A 01 N

Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen<sup>8</sup>

## III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN<sup>9</sup>

Art <sup>10</sup>	Kennzeichnung der Veröffentlichung <sup>11</sup> , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile <sup>12</sup>	Betr. Anspruch Nr. <sup>13</sup>
X	EP, A2, 0252237 (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) 13 Januar 1988, siehe Dokument insgesamt	1-9
P,X	EP, A2, 0431545 (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) 12 Juni 1991, Siehe Ansprüche; Seite 3, Zeile 21 - Zeile 24; Seite 4, Zeile 3 - Zeile 7; Seite 14, Zeile 34 - Seite 16, Zeile 55	1-9
X	Northeastern Weed Science Society, Vol. 42, 1988, Proceedings, S.B. Horsley: "Tank mixing gly- phosphate with adjuvants and other herbicides for striped maple control", Seite 84	1-9

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen<sup>10</sup>:

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfahrung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

## IV. BESCHEINIGUNG

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. Januar 1992

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

10.02.92

Internationale Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt

Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten



III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		Betr. Anspruch Nr.
Art	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	
X	WO, A1, 9007275 (MONSANTO COMPANY) 12 Juli 1990, Siehe Ansprüche 1-7, 9-11; Seite 30, Zeile 7 - Zeile 28	1-9
X	EP, A1, 0318276 (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 31 Mai 1989, Siehe Spalte 8, Zeile 9 - Zeile 14; Zeile 16 - Zeile 23; Ansprüche	1-9
X	WO, A1, 8904606 (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 1 Juni 1989, Siehe Seite 9, Zeile 24 - Seite 10, Zeile 4; Ansprüche	1-9
X	WO, A1, 9002486 (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 22 März 1990, Siehe Seite 6, Zeile 11 - Seite 7, Zeile 36; Ansprüche 1, 3, 6, 10, 11	1-9
A	EP, A1, 0192583 (RHONE-POULENC AGROCHIMIE) 27 August 1986, Siehe Ansprüche; Seite 3, Zeile 30 - Zeile 31	1-9
A	EP, A1, 0387165 (RHONE-POULENC AGROCHIMIE) 12 September 1990, Siehe Ansprüche 1, 2, 4, 5	1-9
A	Patent Abstracts of Japan, Band 11, Nr 60, C405, Zusammenfassung von JP 61-218503, publ 1986-09-29 NISSAN CHEM IND LTD et al.	1-9

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.PCT/EP 91/02068**

SA 52469

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalem Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 31/10/91.  
Diese Angaben dienen nur zur Orientierung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP-A2- 0252237	13/01/88	AU-B-	605484	17/01/91
		AU-D-	7264087	12/11/87
		DE-A-	3615711	17/09/87
		EP-A-	0412577	13/02/91
		JP-A-	62267211	19/11/87
		ZA-A-	8703301	02/11/87
EP-A2- 0431545	12/06/91	DE-A-	3940573	13/06/91
WO-A1- 9007275	12/07/90	AU-D-	4833390	01/08/90
		CA-A-	2006816	30/06/90
		EP-A-	0378985	25/07/90
		EP-A-	0452366	23/10/91
EP-A1- 0318276	31/05/89	AU-D-	2820389	14/06/89
		EP-A-	0394324	31/10/90
		JP-T-	3501479	04/04/91
		US-A-	4959095	25/09/90
		WO-A-	89/04606	01/06/89
WO-A1- 8904606	01/06/88	AU-D-	2820389	14/06/89
		EP-A-	0318276	31/05/89
		EP-A-	0394324	31/10/90
		JP-T-	3501479	04/04/91
		US-A-	4959095	25/09/90
WO-A1- 9002486	22/03/90	AU-D-	4193689	02/04/90
		EP-A-	0360441	28/03/90
		EP-A-	0432200	19/06/91
EP-A1- 0192583	27/08/86	AU-B-	577658	29/09/88
		AU-D-	5259586	31/07/86
		CA-A-	1272890	21/08/90
		FR-A-B-	2576181	25/07/86
		GB-A-B-	2169806	23/07/86
		JP-A-	61172805	04/08/86
		OA-A-	8194	30/10/87
EP-A1- 0387165	12/09/90	AU-D-	5078990	20/09/90
		CA-A-	2011531	07/09/90
		FR-A-	2644036	14/09/90
		JP-A-	2289505	29/11/90

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82